

10/9/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

015716718

WPI Acc No: 2003-778918/200373

XRAM Acc No: C03-214363

Graft copolymer for use for flame-retardants and resins is obtained by polymerizing vinyl monomers in the presence of polyorganosiloxane and then polymerizing a vinyl monomer

Patent Assignee: KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD (KANF ); KANEKA CORP (KANF )

; HASHIMOTO T (HASH-I); MIYATAKE N (MIYA-I); SAEGUSA K (SAEG-I); TAKAKI A

(TAKA-I); TSUNEISHI H (TSUN-I)

Inventor: HASHIMOTO T; MIYATAKE N; SAEGUSA K; TAKAKI A; TSUNEISHI K; TSUNEISHI H; TAKAGI A

Number of Countries: 038 Number of Patents: 008

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
WO 200368835	A1	20030821	WO 2003JP1622	A	20030217	200373 B
JP 2003238639	A	20030827	JP 200238664	A	20020215	200373
JP 2003327635	A	20031119	JP 2002133077	A	20020508	200401
CN 1496376	A	20040512	CN 2003800031	A	20030217	200452
EP 1475396	A1	20041110	EP 2003705217	A	20030217	200473
			WO 2003JP1622	A	20030217	
KR 2004090386	A	20041022	KR 2003710153	A	20030731	200514
US 20050038149	A1	20050217	WO 2003JP1622	A	20030217	200514
			US 2004466130	A	20040927	
TW 200303897	A	20030916	TW 2003103079	A	20030214	200557

Priority Applications (No Type Date): JP 2002133077 A 20020508; JP 200238664 A 20020215

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

WO 200368835 A1 J 46 C08F-283/12

Designated States (National): CA CN KR SG US

Designated States (Regional): AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB

GR

HU IE IT LU MC NL PT SE SI SK TR

JP 2003238639 A 12 C08F-283/12

JP 2003327635 A 8 C08F-285/00

CN 1496376 A C08F-283/12

EP 1475396 A1 E C08F-283/12 Based on patent WO 200368835

Designated States (Regional): AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR

GB

GR HU IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE TR

KR 2004090386 A C08F-283/12

US 20050038149 A1 C08K-005/24

TW 200303897 A C08L-083/04

Abstract (Basic): WO 200368835 A1

NOVELTY - A graft copolymer, which contains a polyorganosiloxane is

obtained by polymerizing 0.5-10 pts wt of a vinyl monomer (B) in the

presence of 40-90 pts wt of polyorganosiloxane particles (A), and then

polymerizing 5-50 pts wt of a vinyl monomer (C) in the resulting reaction system.

DETAILED DESCRIPTION - A graft copolymer, which contains a polyorganosiloxane is obtained by polymerizing 0.5-10 pts wt of a vinyl monomer (B) in the presence of 40-90 pts wt of polyorganosiloxane particles (A), and then polymerizing 5-50 pts wt of a vinyl monomer (C) in the resulting reaction system.

The vinyl monomer (B) contains 100-50 wt% of polyfunctional monomers (b-1) having two or more polymerizable unsaturated bonds, and 0-50 wt% of another polymerizable monomer (b-2). In the process the total amount of (A1), (B) and (C) is 100 pts wt.

USE - The graft copolymer containing polyorganosiloxane is for use for producing flame-retardants and flame-retardant resin compositions

which are for use for electric and electronic parts, domestic appliances and office automation (OA) instruments.

ADVANTAGE - The graft copolymer containing polyorganosiloxane has excellent flame-retardancy and impact-resistance. Articles produced from the resin composition containing the invented graft copolymer have excellent flame-retardancy and impact-resistance.

pp; 46 DwgNo 0/0

Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - POLYMERS - Preferred Copolymer: The volume-mean particulate diameter of the polyorganosiloxane particles (A1) is 0.08-0.6 microns. The polymer solubility parameter of (C) is 9.15-10.15

(cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>. (A1) is latex. (C) is at least one monomer selected from aromatic vinyl monomers, cyan vinyl monomers, (meth)acrylate ester monomers and vinyl monomers having carboxyl groups. Another graft copolymer containing the polyorganosiloxane is prepared by polymerizing

0-10 pts wt of (B) in the presence of 30-95 pts wt of a latex polyorganosiloxane (A2) and then polymerizing 5-70 pts wt of (C), with

the total amount of (A2), (B) and (C) being 100 pts wt. (A2) is obtained by seed-polymerization of an organosiloxane using a seed polymer which is hydrophilic and is swellable in the organosiloxane.

The amount of water extracted from the water-absorbed seed polymer is

10-100 wt% of the wt of the dried seed polymer after the dried polymer

is stirred at 23 degreesC for 1 hour in water, the weight of which is

50 times that of the dried polymer. The dried seed swells 3-50 times in

volume when the dried seed polymer is stirred at 23 degreesC for 1 hour

in water the weight of which is 20 times that of the dried polymer.

Preferred Composition: A flame-retardant resin composition comprises 100 pts wt of the thermoplastic resin, and 0.1-30 pts wt of

the flame-retardant comprising the graft copolymer containing the polyorganosiloxane. The thermoplastic resin is a polycarbonate resin.

Title Terms: GRAFT; COPOLYMER; FLAME; RETARD; RESIN; OBTAIN; POLYMERISE;

VINYL; MONOMER; PRESENCE; POLYMERISE; VINYL; MONOMER

Derwent Class: A12; A14; A26; A84; A85

International Patent Class (Main): C08F-283/12; C08F-285/00; C08K-005/24;

C08L-083/04

International Patent Class (Additional): C08F-283/00; C08G-077/442;

C08L-051/08; C08L-069/00; C08L-083/10; C08L-101/00; C09K-021/00;

C09K-021/14; C08L-051-08; C08L-051-00

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A06-A00C; A08-F04A; A10-C03

Polymer Indexing (PS):

<01>

\*001\* 018; D01 D12 D10 D54 D51 D55 H0146; G0102-R G0022 D01 D12 D10 D18

D51 D53; G0022-R D01 D51 D53 F12; G0339-R G0260 G0022 D01 D12

D10

D26 D51 D53 D63 F41 F89; R00642 G0340 G0339 G0260 G0022 D01 D11

D10

D12 D26 D51 D53 D58 D63 D84 F41 F89; R00479 G0384 G0339 G0260

G0022

D01 D11 D10 D12 D26 D51 D53 D58 D63 D85 F41 F89; G0022-R D01

D51

D53 F35-R F39 F41-R; S9999 S1456-R; P1445-R F81 Si 4A; S9999

S1025

S1014; A999 A248-R; A999 A782; H0088 H0011; L9999 L2551 L2506; P1741 ; P0088

\*002\* 018; ND04; B9999 B5209 B5185 B4740; B9999 B3510-R B3372; B9999 B3407 B3383 B3372; B9999 B4682 B4568; B9999 B4239; Q9999 Q7330-

R;

Q9999 Q7681-R; B9999 B4159 B4091 B3838 B3747

\*003\* 018; R00474 D01 D11 D10 D19 D18 D31 D50 D76 D89 F48; R08974 D01 D11

D10 D50 D61 D81 F27 F26 F63 Na 1A O- 6A S-; R01729 G2926 D00

F60 Fe

8B Tr O- 6A S-; R00819 G1672 G1649 D01 D11 D10 D50 D82 F09 F07; C999 C293; C999 C099 C088 C000

\*004\* 018; A999 A362

<02>

\*001\* 018; H0317; P0862 P0839 F41 F44 D01 D63; S9999 S1434; S9999 S1547

S1536

\*002\* 018; ND00; B9999 B4159 B4091 B3838 B3747

\*003\* 018; A999 A248-R

\*004\* 018; A999 A497 A486

<03>

\*001\* 018; P0000; A999 A362; A999 A782

\*002\* 018; B9999 B3407 B3383 B3372; B9999 B3521-R B3510 B3372

?

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-238639

(P2003-238639A)

(43) 公開日 平成15年8月27日 (2003.8.27)

(51) IntCl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード (参考)
C 0 8 F 283/12		C 0 8 F 283/12	4 J 0 0 2
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	4 J 0 2 6
// (C 0 8 L 101/00 51:08)		51:08	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2002-38664(P2002-38664)	(71) 出願人	000000941 鐘淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(22) 出願日	平成14年2月15日 (2002.2.15)	(72) 発明者	宮武 信雄 兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 鐘淵化学工業株式会社高砂工業所内
		(72) 発明者	橋本 友道 大阪府摂津市島飼西5-1-1 鐘淵化学工業株式会社大阪工場内
		(72) 発明者	三枝 一範 大阪府摂津市島飼西5-1-1 鐘淵化学工業株式会社大阪工場内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 グラフト共重合体及びそれを含有する難燃性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 非ハロゲン・非リン系難燃剤として利用できるポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体の提供、ならびに該グラフト共重合体を熱可塑性樹脂に配合することにより難燃性・耐衝撃性に優れた難燃性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) ポリオルガノシロキサン粒子40～90部の存在下に (B) 分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体 (b-1) 100～50%およびその他の共重合可能な単量体 (b-2) 0～50%からなるビニル系単量体0.5～10部を重合し、さらに (C) ビニル系単量体5～50部を重合してえられるポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体を難燃剤として熱可塑性樹脂に配合する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリオルガノシロキサン粒子40～90重量部の存在下に(B)多官能性単量体(b-1)100～50重量%およびその他の共重合可能な単量体(b-2)0～50重量%からなるビニル系単量体0.5～10重量部を重合し、さらに(C)ビニル系単量体5～50重量部((A)、(B)および(C)合わせて100重量部)を重合してえられるポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体。

【請求項2】 ポリオルガノシロキサン粒子(A)の平均粒子径が0.008～0.6 $\mu$ mである請求項1記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体。

【請求項3】 ビニル系単量体(C)が、該ビニル系単量体の重合体の溶解度パラメーターが9.15～10.15(cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>である請求項1または2記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体。

【請求項4】 ポリオルガノシロキサン粒子(A)がラテックス状である請求項1、2または3記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体。

【請求項5】 ビニル系単量体(C)が芳香族ビニル系単量体、シアン化ビニル系単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体およびカルボキシル基含有ビニル系単量体よりなる群から選ばれた少なくとも1種の単量体である請求項1、2、3または4記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体。

【請求項6】 請求項1記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体からなる難燃剤。

【請求項7】 熱可塑性樹脂100重量部に対して請求項6記載の難燃剤0.1～30重量部を配合してなる難燃性樹脂組成物。

【請求項8】 熱可塑性樹脂がポリカーボネート系樹脂である請求項7記載の難燃性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体およびそれを含有する難燃性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】熱可塑性樹脂、特にポリカーボネート系樹脂は、優れた耐衝撃性、耐熱性、電気的特性などにより、電気・電子部品、OA機器、家庭用品あるいは建築材料として広く用いられている。ポリカーボネート系樹脂は、ポリスチレン系樹脂などに比べると高い難燃性を有しているが、電気・電子部品、OA機器などの分野を中心に、高い難燃性を要求される分野があり、各種難燃剤の添加により、その改善が図られている。たとえば、有機ハロゲン系化合物や有機リン系化合物の添加が従来広く行なわれている。しかし、有機ハロゲン系化合物や有機リン系化合物の多くは毒性の面で問題があり、特に有機ハロゲン系化合物は、燃焼時に腐食性ガスを発生す

るという問題があった。このようなことから、近年、非ハロゲン・非リン系難燃剤による難燃化の要求が高まりつつある。

【0003】非ハロゲン・非リン系難燃剤としては、ポリオルガノシロキサン系化合物(シリコンともいう)の利用が提案されている。たとえば、特開昭54-36365号公報には、モノオルガノポリシロキサンからなるシリコン樹脂を非シリコンポリマーに混練することで難燃性樹脂がえられることが記載されている。

【0004】特公平3-48947号公報には、シリコン樹脂と第IIA族金属塩の混合物が熱可塑性樹脂に難燃性を付与すると記載されている。

【0005】特開平8-113712号公報には、ポリオルガノシロキサン100重量部とシリカ充填剤10～150重量部とを混合することによって調製したシリコン樹脂を熱可塑性樹脂に分散させることで難燃性樹脂組成物をうる方法が記載されている。

【0006】特開平10-139964号公報には、重量平均分子量が1万以上27万以下の溶剤に可溶なシリコン樹脂を芳香環を含有する非シリコン樹脂に添加することで難燃性樹脂組成物がえられることが記載されている。

【0007】しかしながら、前記公報記載のシリコン樹脂は、難燃性の付与の効果が認められるが不十分で、それを補うため量を増やすと樹脂組成物の耐衝撃性を悪化させ、難燃性および耐衝撃性のバランスがとれた難燃性樹脂組成物をうることが困難という課題がある。

【0008】特開2000-17029号公報には、ポリオルガノシロキサンゴムとポリアルキル(メタ)アクリレートゴムとからなる複合ゴムにビニル系単量体をグラフト重合した複合ゴム系難燃剤を熱可塑性樹脂に配合することで難燃性樹脂組成物が得られることが記載されている。

【0009】特開2000-226420号公報には、芳香族基を有するポリオルガノシロキサンとビニル系重合体との複合粒子にビニル系単量体をグラフトしたポリオルガノシロキサン系難燃剤を熱可塑性樹脂に配合することで難燃性樹脂組成物が得られることが記載されている。

【0010】特開2000-264935号公報には、0.2 $\mu$ m以下のポリオルガノシロキサン粒子にビニル系単量体をグラフト重合したポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体を熱可塑性樹脂に配合することで難燃性樹脂組成物が得られることが記載されている。

【0011】前記特開2000-17029号公報、特開2000-226420号公報、特開2000-264935号公報に記載のいずれの難燃性樹脂組成物も、耐衝撃性は満足できるレベルであるが、難燃性が不十分であることから、難燃性-耐衝撃性バランスが悪いという課題を有している。

#### 【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、非ハロゲン・非リン系難燃剤として利用できる難燃性・耐衝撃性改良効果に優れたポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体の提供および該グラフト共重合体を用いて、難燃性・耐衝撃性に優れた難燃性樹脂組成物を提供することである。

#### 【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題について鋭意検討を重ねた結果、特定のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体が難燃性・耐衝撃性改良効果に優れ、かつ該ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体を熱可塑性樹脂に配合することにより難燃性・耐衝撃性に優れた難燃性樹脂組成物がえられることを見出し本発明を完成するに至った。

【0014】すなわち、本発明は、(A)ポリオルガノシロキサン粒子40～90部(重量部、以下同様)の存在下に(B)多官能性単量体(b-1)100～50%(重量%、以下同様)およびその他の共重合可能な単量体(b-2)0～50%からなるビニル系単量体0.5～10部を重合し、さらに(C)ビニル系単量体5～50部((A)、(B)および(C)合わせて100部)を重合してえられるポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(請求項1)、ポリオルガノシロキサン粒子(A)の平均粒子径が0.008～0.6 $\mu$ mである請求項1記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(請求項2)、ビニル系単量体(C)が、該ビニル系単量体の重合体の溶解度パラメーターが9.15～10.15(cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>である請求項1または2記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(請求項3)、ポリオルガノシロキサン粒子(A)がラテックス状である請求項1、2または3記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(請求項4)、ビニル系単量体(C)が芳香族ビニル系単量体、シアニ化ビニル系単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体およびカルボキシル基含有ビニル系単量体よりなる群から選ばれた少なくとも1種の単量体である請求項1、2、3または4記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(請求項5)、請求項1記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体からなる難燃剤(請求項6)、熱可塑性樹脂100部に対して請求項6記載の難燃剤0.1～30部を配合してなる難燃性樹脂組成物(請求項7)および熱可塑性樹脂がポリカーボネート系樹脂である請求項7記載の難燃性樹脂組成物(請求項8)に関する。

#### 【0015】

【発明の実施の形態】本発明のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体は、(A)ポリオルガノシロキサン粒子(以下、ポリオルガノシロキサン粒子(A)ともいう)40～90部の存在下に(B)分子内に重合性不

飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体(b-1)(以下、多官能性単量体(b-1)ともいう)100～50%およびその他の共重合可能な単量体(b-2)(以下、共重合可能な単量体(b-2)ともいう)0～50%からなるビニル系単量体(以下、ビニル系単量体(B)ともいう)0.5～10部を重合し、さらに(C)ビニル系単量体(以下、ビニル系単量体(C)ともいう)5～50部を((A)、(B)および(C)合わせて100部)重合してえられるものである。

【0016】ポリオルガノシロキサン粒子(A)は、光散乱法または電子顕微鏡観察から求められる数平均粒子径が、好ましくは0.008～0.6 $\mu$ m、さらに好ましくは0.01～0.2 $\mu$ m、特に好ましくは0.01～0.15 $\mu$ mである。該平均粒子径が0.008 $\mu$ m未満のものをうることは困難な傾向にあり、0.6 $\mu$ mをこえるばあいには、難燃性が悪くなる傾向にある。該ポリオルガノシロキサン粒子の粒子径分布の変動係数(100×標準偏差/数平均粒子径(%))は、本発明のグラフト共重合体を配合した樹脂組成物の成形体表面外観が良好という点で、好ましくは10～100%、さらには好ましくは20～60%に制御するのが望ましい。

【0017】ポリオルガノシロキサン粒子(A)は、トルエン不溶分量(該粒子0.5gをトルエン80mlに室温で24時間浸漬した場合のトルエン不溶分量)が95%以下、さらには50%以下、とくには20%以下であるものが難燃性・耐衝撃性の点から好ましい。

【0018】なお、本発明における、ポリオルガノシロキサン粒子(A)は、ポリオルガノシロキサンのみからなる粒子だけでなく、他の(共)重合体を5%以下を含んだ変性ポリオルガノシロキサンを含んだ概念である。すなわち、ポリオルガノシロキサン粒子は、粒子中に、たとえば、ポリアクリル酸ブチル、アクリル酸ブチルースチレン共重合体などを5%以下含有してもよい。

【0019】前記ポリオルガノシロキサン粒子(A)の具体例としては、ポリジメチルシロキサン粒子、ポリメチルフェニルシロキサン粒子、ジメチルシロキサージフェニルシロキサン共重合体粒子などがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0020】前記ポリオルガノシロキサン粒子(A)は、たとえば、(1)オルガノシロキサン、(2)2官能シラン化合物、(3)オルガノシロキサンと2官能シラン化合物、(4)オルガノシロキサンとビニル系重合性基含有シラン化合物、(5)2官能シラン化合物とビニル系重合性基含有シラン化合物あるいは(6)オルガノシロキサン、2官能シラン化合物及びビニル系重合性基含有シラン化合物等を重合するあるいはこれらに更に3官能以上のシラン化合物を加えて重合することにより行うことができる。

【0021】前記オルガノシロキサン、2官能シラン化合物はポリオルガノシロキサン鎖の主骨格を構成する成分であり、オルガノシロキサンの具体例としては、たとえばヘキサメチルシクロトリシロキサン(D3)、オクタメチルシクロテトラシロキサン(D4)、デカメチルシクロペンタシロキサン(D5)、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン(D6)、テトラデカメチルシクロヘプタシロキサン(D7)、ヘキサデカメチルシクロオクタシロキサン(D8)など、2官能シラン化合物の具体例としては、ジエトキシジメチルシラン、ジメトキシジメチルシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルメチルジメトキシシラン、トリフルオロプロピルメチルジメトキシシラン、オクタデシルメチルジメトキシシランなどがあげられる。これらのなかでは、経済性および難燃性が良好という点からD4またはD3～D7の混合物もしくはD3～D8の混合物を70～100%、さらには80～100%を含み、残りの成分としてはジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシランなどが0～30%、さらには0～20%を含むものが好ましく用いられる。

【0022】前記ビニル系重合性基含有シラン化合物は、前記オルガノシロキサン、2官能シラン化合物、3官能以上のシラン化合物などと共重合し、共重合体の側鎖または末端にビニル系重合性基を導入するための成分であり、このビニル系重合性基は後述するビニル系単量体(B)またはビニル系単量体(C)から形成されるビニル系(共)重合体と化学結合する際のグラフト活性点として作用する。さらには、ラジカル重合開始剤によってグラフト活性点間をラジカル反応させて架橋結合を形成させることができ架橋剤としても使用できる成分でもある。このときのラジカル重合開始剤は後述のグラフト重合において使用されるものと同じものが使用できる。なお、ラジカル反応によって架橋させたばあいでも、一部はグラフト活性点として残るのでグラフトは可能である。

【0023】前記ビニル系重合性基含有シラン化合物の具体例としては、たとえば、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルジエトキシメチルシラン、 $\gamma$ -アクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、 $\gamma$ -アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランなどの(メタ)アクリロイルオキシ基含有シラン化合物、p-ビニルフェニルジメトキシメチルシラン、p-ビニルフェニルトリメトキシシランなどのビニルフェニル基含有シラン化合物、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニル

トリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなどのビニル基含有シラン化合物、メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルジメトキシメチルシランなどのメルカプト基含有シラン化合物があげられる。これらのなかでは(メタ)アクリロイルオキシ基含有シラン化合物、ビニル基含有シラン化合物、メルカプト基含有シラン化合物が経済性の点から好ましく用いられる。

【0024】なお、前記ビニル系重合性基含有シラン化合物がトリアルコキシシラン型であるばあいには、次に示す3官能以上のシラン化合物の役割も有する。

【0025】前記3官能以上のシラン化合物は、前記オルガノシロキサン、2官能シラン化合物、ビニル系重合性基含有シラン化合物などと共重合することによりポリオルガノシロキサンに架橋構造を導入してゴム弾性を付与するための成分、すなわちポリオルガノシロキサンの架橋剤として用いられる。具体例としては、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシランなどの4官能、3官能のアルコキシシラン化合物などがあげられる。これらのなかではテトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシランが架橋効率の高さの点から好ましく用いられる。

【0026】前記オルガノシロキサン、2官能シラン化合物、ビニル系重合性基含有シラン化合物、および3官能以上のシラン化合物の重合時の使用割合は、通常、オルガノシロキサンおよび/または2官能シラン化合物(オルガノシロキサンと2官能シラン化合物との割合は、通常重量比で100/0～0/100、さらには100/0～70/30)50～99.9%、さらには60～99.5%、ビニル系重合性基含有シラン化合物0～40%、さらには0.5～30%、3官能以上のシラン化合物0～50%、さらには0～39%であるのが好ましい。なお、ビニル系重合性基含有シラン化合物、3官能以上のシラン化合物は同時に0%になることはなく、いずれかは0.1%以上使用するのが好ましい。

【0027】前記オルガノシロキサンおよび2官能シラン化合物の使用割合があまりにも少なすぎるばあいには、配合して得られた樹脂組成物が脆くなる傾向がある。また、あまりにも多いばあいは、ビニル系重合性基含有シラン化合物および3官能以上のシラン化合物の量が少なくなりすぎて、これらを使用する効果が発現されにくくなる傾向にある。また、前記ビニル系重合性基含有シラン化合物あるいは前記3官能以上のシラン化合物の割合があまりにも少ないばあいには、難燃性の発現効果が低くなり、また、あまりにも多いばあいには、配合して得られた樹脂組成物が脆くなる傾向がある。

【0028】前記ポリオルガノシロキサン粒子(A)は、たとえば、前記オルガノシロキサン、2官能シラン化合物、ビニル系重合性基含有シラン化合物等、必要に応じて使用される3官能以上のシラン化合物を加えてなるポリオルガノシロキサン形成成分を乳化重合することにより製造することが好ましい。

【0029】前記乳化重合は、たとえば、前記ポリオルガノシロキサン形成成分および水を乳化剤の存在下で機械的剪断により水中に乳化分散して酸性状態にすることで行なうことができる。このばあい、機械的剪断により数 $\mu\text{m}$ 以上の乳化液滴を調製したばあい、重合後にえられるポリオルガノシロキサン粒子の平均粒子径は使用する乳化剤の量により0.02~0.6 $\mu\text{m}$ の範囲で制御することができる。また、えられる粒子径分布の変動係数(100×標準偏差/平均粒子径)(%)は20~70%を得ることができる。

【0030】また、0.1 $\mu\text{m}$ 以下で粒子径分布の狭いポリオルガノシロキサン粒子を製造するばあい、多段階で重合することが好ましい。たとえば前記ポリオルガノシロキサン形成成分、水および乳化剤を機械的剪断により乳化してえられた、数 $\mu\text{m}$ 以上の乳化液滴からなるエマルジョンの1~20%を先に酸性状態で乳化重合し、えられたポリオルガノシロキサン粒子をシードとしてその存在下で残りのエマルジョンを追加して重合する。このようにしてえられたポリオルガノシロキサン粒子は、乳化剤の量により平均粒子径が0.02~0.1 $\mu\text{m}$ で、かつ粒子径分布の変動係数が10~60%に制御可能である。さらに好ましい方法は、該多段階重合において、ポリオルガノシロキサン粒子のシードの代わりに、後述するグラフト重合時に用いるビニル系単量体(例えばスチレン、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチルなど)を通常の乳化重合法により(共)重合してなるビニル系(共)重合体を用いて同様の多段階重合を行なうと、えられるポリオルガノシロキサン(変性ポリオルガノシロキサン)粒子の平均粒子径は乳化剤量により0.008~0.1 $\mu\text{m}$ でかつ粒子径分布の変動係数が10~50%に制御できる。前記数 $\mu\text{m}$ 以上の乳化液滴は、ホモミキサーなど高速攪拌機を使用することにより調製することができる。

【0031】前記乳化重合では、酸性状態で乳化能を失わない乳化剤が用いられる。具体例としては、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルスルホン酸、アルキルスルホン酸ナトリウム、(ジ)アルキルスルホコハク酸ナトリウム、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルスルホン酸ナトリウム、アルキル硫酸ナトリウムなどがあげられる。これらは単独で用いてもよく2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのなかで、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルスルホン酸、アルキルスルホン酸ナトリウム、

(ジ)アルキルスルホコハク酸ナトリウムがエマルジョンの乳化安定性が比較的高いことから好ましい。さらに、アルキルベンゼンスルホン酸およびアルキルスルホン酸はポリオルガノシロキサン形成成分の重合触媒としても作用するので特に好ましい。

【0032】酸性状態は、系に硫酸や塩酸などの無機酸やアルキルベンゼンスルホン酸、アルキルスルホン酸、トリフルオロ酢酸などの有機酸を添加することでえられ、pHは生産設備を腐食させないことや適度な重合速度がえられるという点で1~3に調整することが好ましく、さらに1.0~2.5に調整することがより好ましい。重合のための加熱は適度な重合速度がえられるという点で60~120℃が好ましく、70~100℃がより好ましい。

【0033】なお、酸性状態下ではポリオルガノシロキサンの骨格を形成しているSi-O-Si結合は切断と生成の平衡状態にあり、この平衡は温度によって変化するので、ポリオルガノシロキサン鎖の安定化のために、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウムなどのアルカリ水溶液の添加により中和することが好ましい。さらには、該平衡は、低温になるほど生成側により、高分子量または高架橋度のものが生成しやすくなるので、高分子量または高架橋度のものをうるためには、ポリオルガノシロキサン形成成分の重合を60℃以上で行ったあと室温以下に冷却して5~100時間程度保持してから中和することが好ましい。

【0034】かくして、えられるポリオルガノシロキサン粒子は、たとえば、オルガノシロキサンあるいは2官能シラン化合物、更にこれらにビニル系重合性基含有シラン化合物を加えて重合し形成されたばあい、それらは通常ランダムに共重合してビニル系重合性基を有した重合体となる。また、3官能以上のシラン化合物を共重合したばあい、架橋された網目構造を有したものとなる。また、後述するグラフト重合時に用いられるようなラジカル重合開始剤によってビニル系重合性基間をラジカル反応により架橋させたばあい、ビニル系重合性基間が化学結合した架橋構造を有し、かつ一部未反応のビニル系重合性基が残存したものとなる。

【0035】前記プロセスでえられたポリオルガノシロキサン粒子にビニル系単量体(B)およびビニル系単量体(C)をグラフト重合させることによりポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体がえられる。なお、ポリオルガノシロキサン粒子の存在下でのビニル系単量体(B)およびビニル系単量体(C)の重合では、グラフト共重合体の枝にあたる部分(ここでは、ビニル系単量体(B)およびビニル系単量体(C)の重合体)が幹成分(ここではポリオルガノシロキサン粒子(A))にグラフトせずに枝成分だけで単独に重合してえられるいわゆるフリーポリマーも副生し、グラフト共重合体とフリーポリマーの混合物としてえられるが、本発明において



はこの両者を併せてグラフト共重合体という。

【0036】前記グラフト共重合体は、前記ポリオルガノシロキサン粒子にビニル系単量体(B)がグラフトし、さらにビニル系単量体(C)がポリオルガノシロキサン粒子だけでなくビニル系単量体(B)によって形成された重合体にもグラフトした構造のものであり、フリーポリマーの量が少なくなる。該グラフト共重合体のアセトン不溶分量(該グラフト共重合体1gをアセトン80mlに室温で48時間浸漬した場合のアセトン不溶分量)は、80%以上、さらには85%以上のものが難燃化効果が良好な点から好ましい。

【0037】前記ビニル系単量体(B)は、難燃化効果および耐衝撃性改良効果を向上させるために使用するものであり、分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体(b-1)100~50%、好ましくは100~80%、さらに好ましくは100~90%、およびその他の共重合可能な単量体(b-2)0~50%、好ましくは0~20%、さらに好ましくは0~10%からなる。多官能性単量体(b-1)の量が少なすぎる場合、共重合可能な単量体(b-2)の量が多すぎる場合、いずれも、最終的にえられるグラフト共重合体の耐衝撃性改良効果が低くなる傾向にある。

【0038】多官能性単量体(b-1)は分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む化合物であり、その具体例としては、メタクリル酸アリル、シアヌル酸トリアリル、イソシアヌル酸トリアリル、フタル酸ジアリル、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸1,3-ブチレングリコール、ジビニルベンゼンなどがあげられる。これらは単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。これらの中では、経済性および効果の点でとくにメタクリル酸アリルの使用が好ましい。

【0039】共重合可能な単量体(b-2)の具体例としては、たとえばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、パラメチルスチレン、パラブチルスチレンなどの芳香族ビニル系単量体、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル系単量体、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸ヒドロキシエチルなどの(メタ)アクリル酸エステル系単量体、イタコン酸、(メタ)アクリル酸、フマル酸、マレイン酸などのカルボキシル基含有ビニル系単量体などがあげられる。これらは単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。

【0040】前記ビニル系単量体(C)は、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体をうるために使用される成分であるが、さらには該グラフト共重合体を熱可

塑性樹脂に配合して難燃性および耐衝撃性を改良するばあい、グラフト共重合体と熱可塑性樹脂との相溶性を確保して熱可塑性樹脂にグラフト共重合体を均一に分散させるために使用される成分でもある。このため、ビニル系単量体(C)としては、該ビニル系単量体の重合体の溶解度パラメーターが9.15~10.15[(cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>]であり、さらには9.17~10.10[(cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>]、とくには9.20~10.05[(cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>]であるように選ばれることが好ましい。溶解度パラメーターが前記範囲から外れると難燃性が低下する傾向にある。

【0041】なお、溶解度パラメーターは、John Wiley & Son社出版「ポリマーハンドブック」1999年、第4版、セクションVII第682~685頁に記載のグループ寄与法でSmallのグループパラメーターを用いて算出した値である。たとえば、ポリメタクリル酸メチル(繰返単位分子量100g/mol、密度1.19g/cm<sup>3</sup>として)9.25[(cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>]、ポリアクリル酸ブチル(繰返単位分子量128g/mol、密度1.06g/cm<sup>3</sup>として)8.97[(cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>]、ポリメタクリル酸ブチル(繰返単位分子量142g/mol、密度1.06g/cm<sup>3</sup>として)9.47[(cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>]、ポリスチレン(繰返単位分子量104、密度1.05g/cm<sup>3</sup>として)9.03[(cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>]、ポリアクリロニトリル(繰返単位分子量53、密度1.18g/cm<sup>3</sup>として)12.71[(cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>]である。なお、各重合体の密度は、VCH社出版の「ウルマンズ エンサイクロペディア オブ インダストリアル ケミストリー (ULLMAN N' S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY)」1992年、第A21巻、第169頁記載の値を用いた。また、共重合体の溶解度パラメーター $\delta_c$ は、重量分率5%未満の場合は主成分の値を用い、重量分率5%以上の場合では重量分率で加成性が成立するとした。すなわち、m種類のビニル系単量体からなる共重合体を構成する個々のビニル系単量体の単独重合体の溶解度パラメーター $\delta_n$ とその重量分率 $W_n$ とから次式(1)により算出できる。

【0042】

【数1】

$$\delta_c = \frac{\sum_{n=1}^{n=m} \delta_n W_n}{\sum_{n=1}^{n=m} W_n}$$

たとえば、スチレン75%とアクリロニトリル25%からなる共重合体の溶解度パラメーターは、ポリスチレンの溶解度パラメーター9.03[(cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>]、とポリアクリロニトリルの溶解度パラメーター12.71[(cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>]を用いて式(1)に代入して9.95[(cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>]の

値がえられる。

【0043】また、ビニル系単量体を2段階以上で、かつ各段階においてビニル系単量体の種類を変えて重合しえられるビニル系重合体の溶解度パラメーター $\delta_s$ は、最終的にえられたビニル系重合体の全重量を各段階でえられたビニル系重合体の重量で割った値、すなわち重量分率で加成性が成立するとした。すなわち、q段階で重合し、各段階でえられた重合体の溶解度パラメーター $\delta_i$ とその重量分率 $W_i$ とから次式(2)により算出できる。

【0044】

【数2】

$$\delta_s = \frac{\sum_{i=1}^q \delta_i W_i}{\sum_{i=1}^q W_i}$$

たとえば、2段階で重合し、1段階目にスチレン75%とアクリロニトリル25%からなる共重合体が50部えられ、2段階目にメタクリル酸メチルの重合体が50部えられたとすると、この2段階の重合でえられた重合体の溶解度パラメーターは、スチレン75%とアクリロニトリル25%共重合体の溶解度パラメーター9.95 [(cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>]とポリメタクリル酸メチルの溶解度パラメーター9.25 [(cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>]を用いて式(2)に代入して9.60 [(cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>]の値がえられる。

【0045】本発明のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体は、前記ポリオルガノシロキサン粒子

(A) 40~90部、好ましくは60~80部、さらに好ましくは60~75部の存在下に、ビニル系単量体

(B) 0.5~10部、好ましくは1~5部、さらに好ましくは2~4部を重合し、さらにビニル系単量体

(C) 5~50部、好ましくは15~39部、さらに好ましくは21~38部を合計量が100部になるように重合して得られる。該ポリオルガノシロキサン粒子が少なすぎる場合、多すぎる場合、いずれも難燃化効果が低くなる傾向にある。また、ビニル系単量体(B)が少なすぎる場合、難燃化効果および耐衝撃性改良効果が低くなる傾向にあり、多すぎる場合、耐衝撃性改良効果が低くなる傾向にある。また、ビニル系単量体(C)が少なすぎる場合、多すぎる場合、いずれも難燃化効果が低くなる傾向にある。

【0046】前記ビニル系単量体(C)としては、たとえば、前記ビニル系単量体(B)における、その他の共重合可能な単量体(b-2)と同じものが挙げられる。これらは、前述したように重合体の溶解度パラメーターが前記記載の範囲に入る限り、単独で用いてもよく2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0047】前記グラフト重合は、通常のシード乳化重合が適用でき、ポリオルガノシロキサン粒子(A)のラテックス中で前記ビニル系単量体(B)および前記ビニ

ル系単量体(C)のラジカル重合を行なえばよい。また、ビニル系単量体(B)およびビニル系単量体(C)は、いずれも1段階で重合させてもよく2段階以上で重合させてもよい。

【0048】前記ラジカル重合としては、ラジカル重合開始剤を熱分解することにより反応を進行させる方法でも、また、還元剤を使用するレドックス系での反応などとくに限定なく行なうことができる。

【0049】ラジカル重合開始剤の具体例としては、クメンハイドロパーオキシド、t-ブチルハイドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジ-t-ブチルパーオキシド、t-ブチルパーオキシラウレイト、ラウロイルパーオキシド、コハク酸パーオキシド、シクロヘキサンノンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシドなどの有機過酸化物、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの無機過酸化物、2,2'-アゾビスイソプロピロニトリル、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリルなどのアゾ化合物などがあげられる。このうち、反応性の高さから有機過酸化物または無機過酸化物が特に好ましい。

【0050】また、前記レドックス系で使用される還元剤としては硫酸第一鉄/グルコース/ピロリン酸ナトリウム、硫酸第一鉄/デキストロース/ピロリン酸ナトリウム、または硫酸第一鉄/ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート/エチレンジアミン酢酸塩などの混合物などがあげられる。

【0051】前記ラジカル重合開始剤の使用量は、用いられるビニル系単量体(B)あるいはビニル系単量体(C)100部に対して、通常、0.005~20部、さらには0.01~10部であり、とくには0.03~5部であるのが好ましい。前記ラジカル重合開始剤の量が0.005部未満のばあいには反応速度が低く、生産効率がわるくなる傾向があり、20部をこえると反応中の発熱が大きくなり生産が難しくなる傾向がある。

【0052】また、ラジカル重合の際に要すれば連鎖移動剤も使用できる。該連鎖移動剤は通常の乳化重合で用いられているものであればよく、とくに限定はされない。

【0053】前記連鎖移動剤の具体例としては、t-ドデシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、n-テトラデシルメルカプタン、n-ヘキシルメルカプタンなどがあげられる。

【0054】連鎖移動剤は任意成分であるが、使用するばあいの使用量は、ビニル系単量体(B)あるいはビニル系単量体(C)100部に対して0.01~5部であることが好ましい。前記連鎖移動剤の量が0.01部未満のばあいには用いた効果がえられず、5部をこえると重合速度が遅くなり生産効率が低くなる傾向がある。

【0055】また、重合時の反応温度は、通常30~1

20℃であるのが好ましい。

【0056】前記重合では、ポリオルガノシロキサン粒子(A)がビニル系重合性基を含有するばあいにはビニル系単量体(B)がラジカル重合開始剤によって重合する際に、ポリオルガノシロキサン粒子(A)のビニル系重合性基と反応することにより、グラフトが形成される。ポリオルガノシロキサン粒子(A)にビニル重合性基が存在しないばあい、特定のラジカル開始剤、たとえばt-ブチルパーオキシラウレートなどを用いれば、ケイ素原子に結合したメチル基などの有機基から水素を引く抜き、生成したラジカルによってビニル系単量体

(B)が重合しグラフトが形成される。さらにビニル系単量体(C)がラジカル重合開始剤によって重合する際に、ビニル系単量体(B)と同じようにポリオルガノシロキサン粒子(A)と反応するだけでなく、ビニル系単量体(B)によって形成された重合体中に存在する不飽和結合にも反応してビニル系単量体(C)によるグラフトが形成される。

【0057】乳化重合によってえられたグラフト共重合体は、ラテックスからポリマーを分離して使用してもよく、ラテックスのまま使用してもよい。ポリマーを分離する方法としては、通常の方法、たとえばラテックスに塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウムなどの金属塩を添加することによりラテックスを凝固、分離、水洗、脱水し、乾燥する方法があげられる。また、スプレー乾燥法も使用できる。

【0058】このようにしてえられるグラフト共重合体は、各種の熱可塑性樹脂に配合され、難燃性・耐衝撃性に優れた難燃性樹脂組成物を与える。

【0059】前記熱可塑性樹脂としては、ポリカーボネートを50%以上、さらには70%以上含んだポリカーボネート系樹脂が良好な難燃性が得られるという点で好ましい。ポリカーボネート系樹脂の好ましい具体例としては、経済的な面および難燃性・耐衝撃性バランスが良好な点から、ポリカーボネート(とくに芳香族ポリカーボネート)、ポリカーボネート/ポリエチレンテレフタレート混合樹脂およびポリカーボネート/ポリブチレンテレフタレート混合樹脂などのポリカーボネート/ポリエステル混合樹脂、ポリカーボネート/アクリロニトリルスチレン共重合体混合樹脂、ポリカーボネート/ブタジエンスチレン共重合体(HIPS樹脂)混合樹脂、ポリカーボネート/アクリロニトリル-ブタジエンゴム-スチレン共重合体(ABS樹脂)混合樹脂、ポリカーボネート/アクリロニトリル-ブタジエンゴム- $\alpha$ -メチルスチレン共重合体混合樹脂、ポリカーボネート/スチレン-ブタジエンゴム-アクリロニトリル-N-フェニルマレイミド共重合体混合樹脂、ポリカーボネート/アクリロニトリル-アクリルゴム-スチレン共重合体(AAS樹脂)混合樹脂などを用いることができる。また、混合樹脂同士をさらに混合して使用してもよい。

【0060】熱可塑性樹脂に対する前記ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体の添加量としては、難燃性・耐衝撃性・経済性が良好な点から熱可塑性樹脂100部に対して、該グラフト共重合体0.1~30部、さらには0.5~15部、とくには1~5部を配合することが好ましい。

【0061】前記ラテックスから分離されたポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体からなる難燃剤の粉体と熱可塑性樹脂との混合は、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダーなどで混合したのち、ロール、押出機、ニーダーなどで熔融混練することにより行うことができる。

【0062】このとき、通常使用される配合剤、すなわち酸化防止剤、滴下防止剤、高分子加工助剤、難燃剤、耐衝撃性改良剤、可塑剤、滑剤、紫外線吸収剤、顔料、ガラス繊維、充填剤、高分子滑剤などを配合することができる。

【0063】酸化防止剤の具体例としては、たとえば、トリス[N-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)]イソシアヌレート(旭電化株式会社製、アデカスタブAO-20など)、テトラキス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシメチル]メタン(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、イルガノックス1010など)、ブチリデン-1,1-ビス-(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)(旭電化株式会社製、アデカスタブAO-40など)、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン(吉富ファインケミカル株式会社製、ヨシノックス930など)などのフェノール系酸化防止剤、ビス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールホスファイト(旭電化株式会社製、アデカスタブPEP-36など)、トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト(旭電化株式会社製、アデカスタブ2112など)、2,2-メチレンビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)オクチルホスファイト(旭電化株式会社製、アデカスタブHP-10など)などのリン系酸化防止剤、ジラウリル3,3'-チオジプロピオネート(吉富ファインケミカル株式会社製、ヨシノックスDLTP)、ジミリスチル3,3'-チオジプロピオネート(吉富ファインケミカル株式会社製、ヨシノックスDMTP)などのイオウ系酸化防止剤などがあげられる。これらのなかで、難燃性を向上させる点でリン系酸化防止剤が特に好ましい。

【0064】滴下防止剤としては、滴下防止効果が大きい点で好ましい具体例として、ポリモノフルオロエチレン、ポリジフルオロエチレン、ポリトリフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロエチレン共重合体などのフッ素化ポリオレフィン樹脂、ポリフッ化ビニリデン樹脂などを

あげることができる。

【0065】高分子加工助剤の具体例としては、たとえば、メタクリル酸メチル-アクリル酸ブチル共重合体などのメタクリレート系（共）重合体があげられる。

【0066】耐衝撃性改良剤の具体例としては、たとえば、ブタジエンゴム系耐衝撃性改良剤（MBS樹脂）、アクリル酸ブチルゴム系耐衝撃性改良剤、アクリル酸ブチルゴム/シリコンゴムの複合ゴム系耐衝撃性改良剤などがあげられる。

【0067】また、他の難燃剤も併用してもよい。たとえば、併用する難燃剤として非ハロゲン・非リン系という点で好ましい具体例としては、芳香族基含有ポリオルガノシロキサンなどのシリコン系化合物、シアヌル酸、シアヌル酸メラミンなどのトリアジン系化合物、酸化ホウ素、ホウ酸亜鉛などのホウ素系化合物などをあげることができる。また、トリフェニルホスフェート、縮合リン酸エステル、安定化赤リンなどのリン系化合物との併用も可能である。この場合は、リン系難燃剤の組成物において、本発明のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体を用いることでリン系難燃剤を減らすことができるメリットがある。

【0068】これらの配合剤の好ましい使用量は、効果-コストのバランスの点から熱可塑性樹脂100部に対して、0.1~20部、さらには0.2~10部、とくには0.3~5部である。

【0069】えられた難燃性樹脂組成物の成形法としては、通常の熱可塑性樹脂組成物の成形に用いられる成形法、すなわち、射出成形法、押出成形法、ブロー成形法、カレンダー成形法などを適用することができる。

【0070】本発明の難燃性樹脂組成物から得られる成形品の用途としては、特に限定されないが、たとえば、デスクトップ型コンピューター、ノート型コンピューター、タワー型コンピューター、サーバー型コンピューター、プリンター、コピー機、FAX機、携帯電話、PHS、TV、ビデオデッキ等の各種OA/情報/家電機器のハウジングおよびシャーシ部品、各種建材部材および各種自動車部材などの難燃性が必要となる用途があげ

られる。

【0071】えられた成形品は耐衝撃性および難燃性に優れたものとなる。

【0072】

【実施例】本発明を実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されない。

【0073】なお、以下の実施例および比較例における測定および試験はつぎのように行った。

【重合転化率】ラテックスを120℃の熱風乾燥器で1時間乾燥して固形成分量を求めて、100×固形成分量/仕込み単量体量（%）で算出した。

【トルエン不溶分量】ラテックスから乾燥させてえられたポリオルガノシロキサン粒子の固体0.5gを室温にてトルエン80mlに24時間浸漬し、12000rpmにて60分間遠心分離してポリオルガノシロキサン粒子のトルエン不溶分の重量分率（%）を測定した。

【アセトン不溶分量】グラフト共重合体1gを室温にてアセトン80mlに48時間浸漬し、18000rpmにて10分間遠心分離して、沈殿物をグラフト共重合体のアセトン不溶分量（%）として求めた。

【平均粒子径】ポリオルガノシロキサン粒子およびグラフト共重合体の平均粒子径をラテックスの状態で測定した。測定装置として、リード&ノースラップインスツルメント（LEED&NORTHROP INSTRUMENTS）社製のMICROTRAC UPAを用いて、光散乱法により数平均粒子径（μm）および粒子径分布の変動係数（標準偏差/数平均粒子径（%））を測定した。

【耐衝撃性】ASTM D-256に準じて、ノッチつき1/8インチバーを用いて-10℃あるいは23℃でのアイゾット試験により評価した。

【難燃性】UL94 V試験により評価した。

【0074】（参考例1）ポリオルガノシロキサン粒子（S-1）の製造

次の成分からなる水溶液をホモミキサーにより10000rpmで5分間攪拌してエマルジョンを調製した。

【0075】

成分	量（部）
純水	251
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（SDBS）	1.0
オクタメチルシクロテトラシロキサン（D4）	95
メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン（MPDS）	5

このエマルジョンを攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加工、温度計を備えた50フラスコに一括して仕込んだ。系を攪拌しながら、10%ドデシルベンゼンスルホン酸（DBSA）水溶液1部（固形分）を添加し、80℃に約40分かけて昇温後、80℃で6時間反応させた。その後、25℃に冷却して、20時間放置後、系のpHを水酸化ナトリウムで6.5に戻して重合

を終了し、ポリオルガノシロキサン粒子（S-1）を含むラテックスをえた。重合転化率、ポリオルガノシロキサン粒子のラテックスの平均粒子径およびトルエン不溶分量を測定し、結果を表1に示す。

【0076】（参考例2）ポリオルガノシロキサン粒子（S-2）の製造

攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加工、温

度計を備えた5口フラスコに、

成分

純水

SDBS

を仕込んだ。つぎに、系をチッ素置換しながら70℃に昇温し、純水1部と過硫酸カリウム(KPS)0.02

成分

スチレン(St)

メタクリル酸ブチル(BMA)

からなる混合液を一括添加して、1時間攪拌して重合を完結させて、St-BMA共重合体のラテックスをえた。重合転化率は99%であった。えられたラテックスの固形分含有率は1.0%、平均粒子径0.01μmであった。また、このときの変動係数は38%であった。

成分

純水

SDBS

D4

γ-メタクリロイルオキシ

プロピルジメチルシラン

つづいて、St-BMA共重合体を含むラテックスを80℃に保ち、系に10%DBSA水溶液2部(固形分)を添加したのち、上記ポリオルガノシロキサン形成成分のエマルジョンを一括で添加した後6時間攪拌を続けたのち、25℃に冷却して20時間放置した。その後、水酸化ナトリウムでpHを6.4にして重合を終了し、ポリオルガノシロキサン粒子(S-2)を含むラテックスをえた。重合転化率、ポリオルガノシロキサン粒子のラ

量(部)

189

1.2

部からなる水溶液を添加してから、つづいて

量(部)

0.7

1.3

St-BMA共重合体の溶剤不溶分量は0%であった。

【0077】別途、つぎの成分からなる混合物をホモミキサーで10000rpmで5分間攪拌してポリオルガノシロキサン形成成分のエマルジョンを調製した。

【0078】

量(部)

70

0.5

95

3

テックスの平均粒子径およびトルエン不溶分量を測定し、結果を表1に示す。該ポリオルガノシロキサン粒子を含むラテックス中のポリオルガノシロキサン粒子は仕込み量および転化率がポリオルガノシロキサン成分98%およびSt-BMA共重合体成分2%からなる。

【0079】

【表1】

	参考例1	参考例2
ポリオルガノシロキサン粒子	S-1	S-2
ポリオルガノシロキサン成分重合転化率(%)	87	87
平均粒子径(μm)	0.14	0.04
変動係数(%)	35	35

(実施例1～5および比較例1～4)重合成分(純冷却器、窒素吹込口、単量体追加口および温度計を備えた5口フラスコに、純水300部、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート(SFS)0.2部、エチレンジアミン4酢酸2ナトリウム(EDTA)0.01部、硫酸第一鉄0.0025部および表2に示されるポリオルガノシロキサン粒子(A)を仕込み、系を攪拌しながら窒素気流下に60℃まで昇温させた。60℃到達後、表2に示される単量体(B)とラジカル重合開始剤の混合物を、表2に示す量を一括で追加したのち、60℃で1時間攪拌を続けた。そののち、さらに表2に示される単量体(C)を3時間かけて滴下追加し、追加終了後1時間攪拌を続けることによってグラフト共重合体のラテックスをえた。

【0080】つづいて、ラテックスを純水で希釈し、固形分濃度を15%にしたのち、10%塩化カルシウム水

溶液2部(固形分)を添加して、凝固スラリーを得た。凝固凝固スラリーを80℃まで加熱したのち、50℃まで冷却して脱水後、乾燥させてポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体(SG-1～SG-5およびSG'-1～SG'-4)の粉体をえた。重合転化率、平均粒子径、アセトン不溶分量を表2に示す。

【0081】なお、表2の中のAlMAはメタクリル酸アリル、BAはアクリル酸ブチル、MMAはメタクリル酸メチル、ANはアクリロニトリル(以上、単量体)、CHPはクメンハイドロパーオキシド(ラジカル重合開始剤)、重合体SPはビニル系単量体(C)の重合体の溶解度パラメーターを明細書記載の方法で求めた値を示す。

【0082】

【表2】

実施例番号		1	2	3	4	5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
ポリカーボネート樹脂粒子 (A) (部)	S-1	70	70	70	70	—	70	70	70	—
	S-2	—	—	—	—	60	—	—	—	60
ビニル系単量体 (B) (部)	AIMA	3	2	1	3	3	—	1	15	—
	BA	—	—	—	0.5	—	—	2	—	—
	CHP	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	—	0.01	0.03	—
ビニル系単量体 (C) (部)	MMA	27	28	29	27	—	30	27	15	—
	St	—	—	—	—	27.75	—	—	—	30
	AN	—	—	—	—	9.25	—	—	—	10
	CHP	0.06	0.06	0.06	0.06	0.08	0.06	0.06	0.06	0.08
重合体 SP ((cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> ) (C)		9.25	9.25	9.25	9.25	9.95	9.25	9.25	9.25	9.95
転化率(%)	(B)	99	99	99	99	99	—	99	99	—
	(C)	99	99	99	99	99	99	99	99	99
アトシ不溶分(%)		88	85	80	88	85	45	80	92	40
グラフト体 No.		SG-1	SG-2	SG-3	SG-4	SG-5	SG'-1	SG'-2	SG'-3	SG'-4

(実施例6～11および比較例5～11)

ポリカーボネート樹脂の難燃化

ポリカーボネート樹脂 (PC-1: 出光石油化学株式会社製タフロンFN2200A、PC-2: 出光石油化学株式会社製タフロンFN1900A) および実施例1～5で得られたポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体 (SG-1～SG-5) または比較例1～4で得られたポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体 (SG'-1～SG'-4) を用いて表3に示す組成で配合した。なお、PEP36はリン系酸化防止剤 (旭電化株式会社製アデカスタブPEP36)、PTFEはポリテトラフルオロエチレン (ダイキン工業株式会社製ポリフロ

ンFA-500) を示す。

【0083】えられた配合物を2軸押出機 (日本製鋼株式会社製 TEX44SS) で270℃にて熔融混練し、ペレットを製造した。えられたペレットをシリンダー温度280℃に設定した株式会社ファナック (FANUC) 製のFAS100B射出成形機で1/8インチのアイソット試験片および1/16インチ難燃性評価用試験片を作成した。えられた試験片を用いて前記評価方法に従って評価した。

【0084】結果を表3に示す。

【0085】

【表3】

実施例番号		6	7	8	9	10	11	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11
熱可塑性樹脂	PC-1	100	100	100	100	100	—	100	100	100	100	—	100	—
	PC-2	—	—	—	—	—	100	—	—	—	—	100	—	100
グラフト共重合体	SG-1	3	—	—	—	—	3	—	—	—	—	—	—	—
	SG-2	—	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	SG-3	—	—	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	SG-4	—	—	—	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	SG-5	—	—	—	—	3	—	—	—	—	—	—	—	—
	SG'-1	—	—	—	—	—	—	3	—	—	—	—	—	—
	SG'-2	—	—	—	—	—	—	—	3	—	—	—	—	—
	SG'-3	—	—	—	—	—	—	—	—	3	—	—	—	—
	SG'-4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3	3	—	—
酸化防止剤	PEP36	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
滴下防止剤	PTFE	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
難燃性	総燃焼時間 (秒)	20	30	40	25	20	25	55	60	40	55	60	140	160
	ドリッパの有無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	有	有
耐衝撃性	-10℃ (kJ/m <sup>2</sup> )	55	60	65	60	55	35	45	60	20	40	20	20	15

表3から、本発明のグラフト共重合体は、ポリカーボネート樹脂の難燃性-耐衝撃性バランスを高度に改良することがわかる。

【0086】 (実施例12および比較例12～13)

ポリカーボネート/ポリエチレンテレフタレート混合樹脂の難燃化

PC-1、ポリエチレンテレフタレート樹脂 (PET: 鐘紡合繊株式会社製ベルベット EFG-70) および実施例1で得られたポリオルガノシロキサン系グラフト

共重合体 (SG-1) または比較例1で得られたポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体 (SG'-1) を用いて表4に示す組成で配合した。

【0087】えられた配合物を2軸押出機 (日本製鋼所株式会社製 TEX44SS) で270℃にて熔融混練し、ペレットを製造した。えられたペレットをシリンダー温度260℃に設定した株式会社ファナック (FANUC) 製のFAS100B射出成形機で1/8インチのアイソット試験片および1/12インチ難燃性評価用試

験片を作成した。えられた試験片を用いて前記評価方法  
 に従って評価した。  
 【0088】結果を表4に示す。

【0089】

【表4】

実施例番号		12	比較例 12	比較例 13
熱可塑性 樹脂	PC-1	90	90	90
	PET	10	10	10
グラフト 共重合体	SG-1	4	—	—
	SG-1	—	4	—
酸化防止剤	PEP36	0.3	0.3	0.3
滴下防止剤	PTFE	0.5	0.5	0.5
難燃性	総燃焼時間（秒）	50	65	190
	ドリップの有無	無	無	有
耐衝撃性	23℃（kJ/m <sup>2</sup> ）	75	60	41

表4から、本発明のグラフト共重合体は、ポリカーボネ  
 ート／ポリエチレンテレフタレート樹脂の難燃性－耐衝  
 撃性バランスを高度に改良することがわかる。  
 【0090】  
 【発明の効果】本発明により、熱可塑性樹脂に添加する

ことにより、難燃性－耐衝撃性バランスの優れた熱可塑  
 性樹脂組成物を与える難燃剤を得ることができ、また該  
 難燃剤を熱可塑性樹脂に配合することにより難燃性－耐  
 衝撃性に優れた難燃性樹脂組成物をうることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 高木 彰  
 大阪府摂津市鳥飼西5－1－1 鐘淵化学工  
 業株式会社大阪工場内

Fターム(参考) 4J002 BN172 CG001 CP172 FD01  
 FD02 FD05 FD07 FD09 FD13  
 FD17  
 4J026 AB44 AC36 BA04 BA07 BA16  
 BA19 BA22 BA28 BA31 BB02  
 DB04 DB13 FA04 GA01 GA02  
 GA09